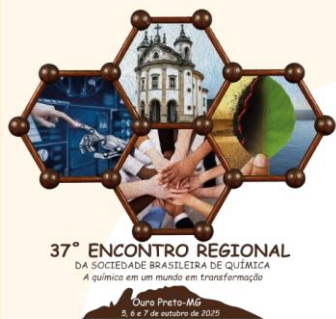




Síntese e caracterização de compósitos baseados em hexacianoferrato de cério e materiais de carbono para aplicação em armazenamento de energia.

João Leal da Silva (IC)^{1*}, Diego Alves Peixoto¹ (PG), Edson Nossol (PQ)¹

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 38400-902, Brasil

* E-mail correspondente: jlealsilva@ufu.br

RESUMO

Neste trabalho, o hexacianoferrato de cério (HCFCe) e seus compósitos com nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG) foram sintetizados via co-precipitação. Parâmetros como tempo de agitação, concentração dos reagentes e tipo de solvente foram otimizados para controlar o tamanho e a morfologia das partículas. Os espectros de FTIR e Raman apresentaram bandas características dos hexacianoferrato, atribuídas ao estiramento vibracional da ligação C≡N ($\nu(\text{CN})$) e ao estiramento vibracional da ligação Fe-C ($\nu(\text{Fe-C})$). O HCFCe sintetizado foi utilizado como material ativo na produção de um *Slurry*. Os eletrodos foram preparados ao depositar o *Slurry* produzido sobre um substrato de poliimida. As medidas de voltametria cíclica revelaram dois processos atribuídos a atividade redox do ferro na estrutura do material. Os resultados obtidos confirmam a atividade eletroquímica do HCFCe e seu potencial como material catódico em dispositivos de armazenamento de energia em meio aquoso.

Palavras-chave: Hexacianoferrato de Cério, Óxido de Grafeno, Nanotubos de Carbono, Dispositivos de Armazenamento de Energia.

Introdução

Em virtude do aumento global no consumo de energia e à crescente demanda por tecnologias confiáveis e sustentáveis, é essencial desenvolver novas soluções de armazenamento de energia como alternativas eficientes às baterias convencionais de íons de lítio. Dentre os materiais emergentes, os hexacianoferratos metálicos (MHCs) têm despertado considerável interesse devido a sua alta estabilidade térmica e química, e propriedades eletroquímicas ajustáveis. (1) A estrutura aberta e a valência mista do Azul da Prússia permitem inúmeras modificações em sua composição química sem comprometer a integridade da sua estrutura. Essa versatilidade viabiliza a inserção de diferentes íons em variadas proporções, o que possibilita a escolha de diversos íons alcalinos como espécies intersticiais, possibilitando um ajuste eficaz das propriedades do material. Além disso, os análogos do Azul da Prússia baseados em elementos de terras-raras têm despertado atenção em razão de suas propriedades ópticas, luminescentes, fluorescentes e eletrocatalíticas de destaque, ampliando ainda mais o potencial de aplicação desses materiais em diversas áreas, incluindo também o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia. (2) Com o objetivo de melhorar ainda mais a condutividade e a integridade estrutural, o hexacianoferrato de cério (HCFCe) pode ser combinado com nanoestruturas de carbono, como óxido de grafeno e nanotubos de carbono, resultando em materiais compósitos com transporte de carga, área superficial e estabilidade eletroquímica aprimoradas. Esses compósitos apresentam potencial para aplicação em sistemas de armazenamento de energia de baixo custo e ambientalmente amigáveis. (3) Este estudo teve como objetivo a síntese do HCFCe e de seus nanocompósitos com óxido de grafeno (HCFCeGO) e nanotubos de carbono (HCFCeNTCs), seguidos de uma série de

caracterizações espectroscópicas, morfológicas e eletroquímicas, incluindo espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e voltametria cíclica.

Experimental

HCFCe puro e seus compósitos com nanomateriais à base de carbono foram sintetizados por meio do método de co-precipitação à temperatura ambiente. A síntese envolveu a adição gota a gota de uma solução aquosa de nitrato de cério a uma solução de ferrocianeto de potássio sob agitação contínua. Para garantir uma precipitação homogênea, parâmetros como a concentração molar dos reagentes, agitação e tempo de reação foram investigados. Além disso, a influência de um solvente orgânico adicionado ao meio reacional aquoso foi estudada com o objetivo de controlar o tamanho das partículas, a morfologia e a dispersão do HCFCe. Para preparar os compósitos, 20 mg de GO e 3,0 mg de NTC foram dispersos e adicionados ao meio reacional. Os sólidos resultantes foram centrifugados, lavados com água destilada e etanol, e então secos a 50 °C durante a noite antes de serem caracterizados. Para caracterizações eletroquímicas foi preparada uma pasta de *Slurry*, composta por 70% de material ativo (HCFCe), 20% de Carbon Black como condutor e 10% de ligante polimérico (PVDF). Os componentes foram dispersos em um solvente orgânico (N-metil-2-pirrolidona, NMP) para formar uma mistura homogênea, que foi então depositada sobre um substrato de poliimida. Esse método de preparação visa garantir e otimizar o transporte eficiente de elétrons e íons durante os ciclos, mantendo sua estabilidade.

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR do HCFCe sintetizado e de seus compósitos confirmaram a formação bem-sucedida da estrutura de hexacianoferrato (Figura 1). Uma banda intensa foi observada próxima de 2050 cm^{-1} , correspondente ao estiramento vibracional da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\nu(\text{CN})$), característica dos análogos do azul da Prússia. Bandas adicionais em aproximadamente 450 cm^{-1} e 600 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos vibracionais das ligações $\text{Fe}-\text{C}$ ($\nu(\text{Fe}-\text{C})$) e $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$ ($\nu(\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N})$), respectivamente, indicando a coordenação dos ligantes cianetos aos centros de ferro na estrutura do HCFCe. (4)

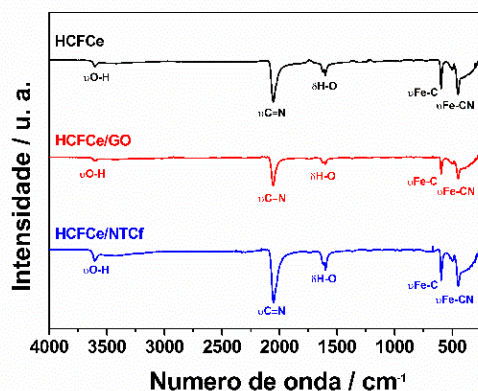


Figura 1. Gráfico FTIR do HCFCe e seus compósitos.

Os espectros de Raman dos materiais mostraram modos vibracionais localizados entre 2050 e 2100 cm^{-1} , atribuídos à interação das ligações $\text{C}\equiv\text{N}$ com os sítios de ferro em diferentes estados de oxidação ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) (Figura 2). Para os compósitos, as bandas D e G, localizadas entre 1340 e 1580 cm^{-1} , foram identificadas, correspondendo a defeitos na estrutura dos materiais de carbono e vibrações na rede planar de átomos de carbono sp^2 , respectivamente. (5) Por meio do cálculo da razão entre as intensidades das bandas D e G, observou-se que as partículas de HCFCe causaram alterações no número de defeitos estruturais nos materiais de carbono. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram diferenças morfológicas significativas resultantes da variação dos parâmetros de síntese. Tempos de agitação mais curtos levaram à formação de partículas menores e mais uniformes, indicando que o crescimento é altamente sensível às condições da reação. O uso de nanomateriais de carbono também contribuiu para a morfologia das partículas, aprimorando a arquitetura dos compósitos.

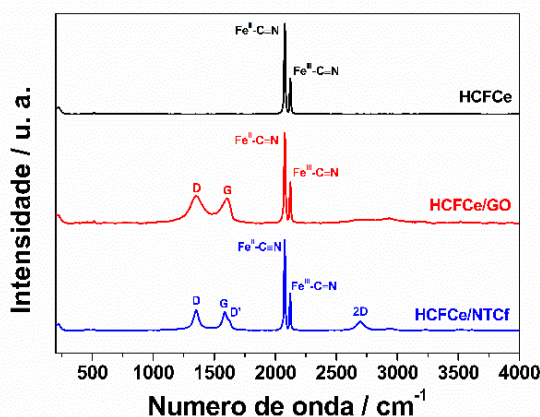


Figura 2. Espectro Raman do HCFCe e seus compósitos.

A voltametria cíclica (VC) foi empregada para investigar o comportamento redox do material HCFCe sintetizado (Figura 3). O voltamograma revelou processos redox centrados em torno de

$0,35\text{ V}$ e $0,65\text{ V}$. O perfil voltamétrico indica um processo redox reversível, referente a oxidação/redução do $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, confirmando assim a atividade eletroquímica do material e sua capacidade de intercalação iônica. O voltamograma exibe dois eventos redox distintos, visíveis como ombros ou picos divididos. Essa característica pode ser atribuída à presença de centros de ferro em diferentes ambientes de coordenação dentro da estrutura do HCFCe. Os testes eletroquímicos ainda não foram realizados para os materiais compósitos, pois o processo de preparação dos eletrodos ainda está em fase de otimização. Caracterizações eletroquímicas adicionais, incluindo desempenho em diferentes velocidades de varredura, testes de estabilidade e testes de carga e descarga galvanostáticas são necessárias para uma avaliação mais abrangente do comportamento do sistema.

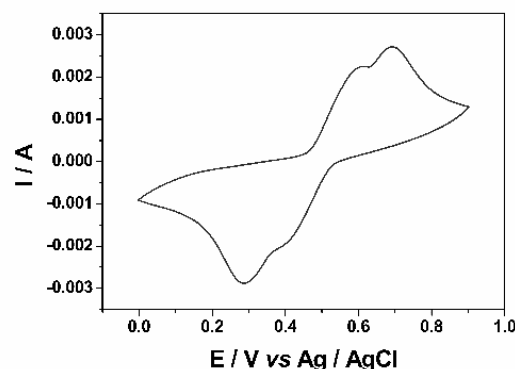


Figura 3. VC do HCFCe utilizando de NaClO_4 como eletrólito e velocidade de varredura de $0,01\text{ V s}^{-1}$.

Conclusão

A síntese do HCFCe de seus compósitos à base de carbono foi realizada com sucesso, conforme confirmado pelas caracterizações estruturais e morfológicas. O processo de preparação do eletrodo como cátodo está atualmente em fase de otimização, e as próximas etapas incluirão os ciclos de carga e descarga para a avaliação do desempenho eletroquímico. Essa caracterização futura dos materiais fornecerá uma compreensão mais aprofundada sobre a aplicabilidade dos materiais sintetizados em sistemas práticos de armazenamento de energia.

Agradecimentos

Os autores agradecem à: UFU, FAPEMIG, CAPES, CNPq e INCT Nanocarbono e GMIT.

Referências

- Peng, J.; Li, C.; Yin, J.; Wang, J.; Yu, Y.; Shen, Y.; Fang, J.; Chen, A.; Xu, Y.; Rehman, R.; Fang, C.; Miao, L.; Jiang, R.; Li, Q.; Han, J.; Huang, Y. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 2, 187-191.
- Oliveira, D.R.; Fernandes, D.S.; Carmo, D.R. *Electroanalysis.* **2020**, 32, 1524-1532.
- Yang, W., Chen, Y., Wang, J. et al. *Nanoscale Res Lett.* **2018**, 13, 181
- Peixoto, D.A.; Silva, S.C.; Borges, P.H.S.; Lima, R.C; Nossol, E. *J Mater Sci.* **2023**, 58, 2993–3024.
- Claramunt, S., Varea, A., López-Díaz, D., Velázquez, M. M., Cornet, A., & Cirera, A. *The Journal of Physical Chemistry.* **2015**, 119, 10123–10129.